

Bead polymer suspension for coatings comprises a copolymer of perfluoroalkyl group-containing (meth)acrylates and olefinic comonomer with an optional reactive crosslinkable group

Publication number: DE10050391

Publication date: 2002-04-25

Inventor: KOEHLER BURKHARD (DE); PODSZUN WOLFGANG (DE);
KARLOU-EYRISCH KAMELIA (DE); REIHS KARSTEN (DE)

Applicant: SUNYX SURFACE NANOTECHNOLOGIES (DE)

Classification:

- international: C08F220/24; C08F265/06; C08G18/32; C08G18/72; C08L33/16;
C09D133/16; C09D175/04; C08F220/00; C08F265/00;
C08G18/00; C08L33/00; C09D133/14; C09D175/04; (IPC1-7):
C09D5/02; C08F220/24; C09D7/02; C09D133/10

- European: C08F220/24; C08F265/06; C08G18/32B8C; C08G18/72P;
C08L33/16; C09D133/16; C09D175/04

Application number: DE20001050391 20001012

Priority number(s): DE20001050391 20001012

Report a data error here

Abstract of DE10050391

Bead polymer suspension comprises (wt. %): (i) copolymer (2-50) of (wt. %) (1) perfluoroalkyl group-containing (meth)acrylates (10-90); (2) olefinic comonomer with reactive crosslinkable group (5-90); (3) olefinic comonomer without reactive crosslinkable group (0-85); (4) crosslinked bead polymer of average diameter 5-30 μ m with groups reacting with the copolymer (2-30); (5) solvent (30-90); and (6) reactive crosslinker (0-30).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

<http://v3.espacenet.com/textdoc?DB=EPODOC&IDX=DE10050391&F=0>



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 50 391 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 09 D 5/02
C 09 D 7/02
C 09 D 133/10
C 08 F 220/24

②① Aktenzeichen: 100 50 391.8
②② Anmeldetag: 12. 10. 2000
④③ Offenlegungstag: 25. 4. 2002

DE 100 50 391 A 1

⑦① Anmelder:
Sunyx Surface Nanotechnologies GmbH, 50933
Köln, DE

⑦④ Vertreter:
Kutzenberger & Wolff, 50668 Köln

⑦② Erfinder:
Köhler, Burkhard, Dr., 51373 Leverkusen, DE;
Podszun, Wolfgang, Dr., 51061 Köln, DE;
Karlou-Eyrisch, Kamelia, Dr., 40235 Düsseldorf, DE;
Reihs, Karsten, Dr., 50968 Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Ultraphobe Beschichtungssysteme enthaltend kugelförmige, organische Füllstoffe

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Beschichtungen aus perfluoralkylgruppenhaltigen Bindemitteln und durch Fällungs- oder Suspensionspolymerisation hergestellten Polymerperlen, wobei die Polymerperlen funktionelle Gruppen tragen, die mit funktionellen Gruppen des Bindemittels reagieren können.

DE 100 50 391 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft Beschichtungssysteme aus perfluoralkylgruppenhaltigen Bindemitteln, enthaltend spezielle, vernetzte Perlpolymersate, wobei die Perlpolymersate funktionelle Gruppen tragen, die mit funktionellen Gruppen des Bindemittels reagieren können.

[0002] Es ist bereits bekannt, ultraphobe Beschichtungen herzustellen, indem man entsprechende Polymere in organischen Lösungsmitteln gelöst aufträgt (vgl. EP-A 807664). Die dort beschriebenen Lacke zeigen jedoch nur Randwinkel von ca. 120° gegenüber Wasser, was für ultraphobe Eigenschaften zu wenig ist.

[0003] Wünschenswert sind daher Lacke mit einer auf einfache Weise strukturierten Oberfläche, die höhere Randwinkel gegenüber Wasser aufweisen.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, lösungsmittelhaltige Beschichtungs(Lack)systeme zur Verfügung zu stellen, die zu ultraphoben Beschichtungen verarbeitet werden können.

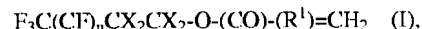
[0005] Erfindungsgemäß gelingt dies durch Bereitstellung von Beschichtungs(Lack)systemen als Suspensionen von Perlpolymersaten in organisch gelösten, perfluoralkylgruppenhaltigen Copolymerisaten, enthaltend:

1. 2 bis 50 Gew.-% eines Copolymerisats aus:
 - a) 10 bis 90 Gew.-% perfluoralkylgruppenhaltigen (Meth)acrylaten,
 - b) 5 bis 90 Gew.-% eines olefinischen Comonomeren, das eine weitere vernetzbare, reaktive Gruppe aufweist, und
 - c) 0 bis 85 Gew.-% eines weiteren, olefinischen Comonomeren ohne weitere vernetzbare, reaktive Gruppen,
2. 2 bis 30 Gew.-% Polymerperlen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 6 bis 20 µm und mit Gruppen, die mit dem Copolymeren reagieren können und
3. 20 bis 96 Gew.-% Lösungsmittel und
4. 0 bis 30 Gew.-% von mit den Comonomeren b) reaktiven Vernetzern

wobei sich die Mengen auf 100 Gew.-% ergänzen sowie gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

[0006] Die erfindungsgemäßen, lösungsmittelhaltigen Beschichtungs(Lack)systeme stellen Suspensionen dar. Diese Suspensionen können direkt weiter zu den Überzügen auf Substraten verarbeitet werden, wobei je nach Applikation die Menge an Lösungsmittel (Verdünnungsmittel 3) innerhalb der erfindungsgemäßen Grenzen variiert werden kann.

[0007] Beispiele für erfindungsgemäß geeignete, fluorhaltige (Meth)acrylate 1a) sind Verbindungen der Formel (I):



wobei
n einer natürlichen Zahl von 2 bis 18,
X Wasserstoff oder Fluor, vorzugsweise Wasserstoff und
R¹ Wasserstoff, Methyl oder Fluor
entspricht.

[0008] Erfindungsgemäß geeignete, olefinische Comonomere 1b) mit einer weiteren, vernetzbaren Gruppe sind Glycidylmethacrylat, Acetoacetoxyethylmethacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Isocyanatoethylmethacrylat, 3-Isopropenyl-α,α-dimethyl-benzylisocyanat, 3- oder 4-Chlormethylstyrol, (Meth)acrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Methacryloyloxypropyltrialkoxysilan, Hydroxymethyl(meth)acrylamid, Dialkylaminoethyl(meth)acrylat oder tert.-Butylaminoethyl(meth)acrylat.

[0009] Erfindungsgemäß geeignete Beispiele für weitere, olefinische Comonomere 1c) sind C₁-C₁₈-Alkyl(meth)acrylate, Styrol, α-Methylstyrol, 3- oder 4-Methylstyrol oder Acrylnitril.

[0010] Die Komponente 2. besteht aus vernetzten Perlpolymersaten, die funktionelle Gruppen enthalten, die mit den funktionellen Gruppen des Bindemittels 1. reagieren können. Die Reaktionsfähigkeit der Perlpolymersate kann beispielsweise dadurch sichergestellt werden, dass diese einpolymerisierte Comonomere der unter 1b) beschriebenen Art enthalten.

[0011] Erfindungsgemäß geeignete, vernetzte Perlpolymersate 2. haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 5–30 µm, bevorzugt 6–20 µm und besonders bevorzugt 8–16 µm und sind vorzugsweise bezüglich ihrer Größenverteilung eng verteilt bzw. monodispers. Zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße (Ø) und der Teilchengrößenverteilung kann beispielsweise die Bildanalyse angewendet werden. Als Maß für die Breite der Teilchengrößenverteilung der Polymersate wird das Verhältnis aus dem 90%-Wert (Ø(90)) und dem 10%-Wert (Ø(10)) der Volumenverteilung gebildet. Der 90%-Wert (Ø(90)) ist so definiert, dass 90 Vol.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser als diesen Wert aufweisen. Entsprechend gilt für den 10%-Wert (Ø(10)), dass 10 Vol.-% der Teilchen einen kleineren Durchmesser als diesen aufweisen. Für die Erfindung sind Teilchengrößenverteilungen von Ø(90)/Ø(10) ≤ 2,0, besonders ≤ 1,5 bevorzugt.

[0012] Die vernetzten Perlpolymersate 2. können nach an sich bekannten Verfahren synthetisiert werden. Besonders gut geeignet ist die Suspensionspolymerisation bzw. Perlpolymerisation, die Dispersionspolymerisation sowie unterschiedliche Saat-Zulauf-Verfahren.

[0013] Unter dem Begriff Suspensionspolymerisation bzw. Perlpolymerisation wird ein Verfahren verstanden, bei dem ein Monomer oder ein monomerhaltiges Gemisch, das einen im Monomeren löslichen Initiator enthält, in einer mit dem Monomeren im wesentlichen nicht mischbaren Phase, die ein Dispergiermittel enthält, in Form von Tröpfchen, gegebenenfalls im Gemisch mit kleinen, festen Partikeln, zerteilt und durch Temperaturerhöhung unter Rühren ausgehärtet wird. Weitere Einzelheiten der Suspensionspolymerisation werden beispielsweise in H. Greens "Polymerization Processes", in: Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A21, 5. Aufl. (B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz, Hrsg.), VCH, Weinheim 1992, S. 363–373 beschrieben. Zur Herstellung erfindungsgemäße geeigneter Perlpolymersate eignen

sich vinyllische Monomere. Vinylmonomere sind Verbindungen aus der Gruppe der nicht substituierten oder substituierten, gradkettigen, verzweigten oder cyclischen Olefinen oder Vinylaromaten, der ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivate und der Vinylsterivate. Geeignete Vinylmonomere sind z. B. Styrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrol; Acrylsäureester, wie Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Dodecylacrylat; Methacrylsäureester, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Dodecylmethacrylat, Stearylmethacrylat; des weiteren Acrylnitril, Methacrylnitril und Vinylacetat. Als Comonomere werden die unter 1b) genannten Verbindungen mit vernetzbaren Gruppen, vorzugsweise Glycidylmethacrylat, Acetoacetoxyethylmethacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Isocyanatoethylmethacrylat. Acrylsäure und Methacrylsäure verwendet.

[0014] Die Vernetzung der erfindungsgemäß geeigneten Perlpolymerisate 2. lässt sich durch Verwendung von vinyllischen Monomeren mit zwei oder mehr polymerisierbaren Gruppen erreichen. Geeignete Vernetzer sind Divinylbenzol, Triallylisocyanurat, Allylmethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycol-dimethacrylat, Methylenbisacrylamid, Trimethylolpropantriacyrat und Pentaerythrioltetraacrylat. Eine Vernetzung ist z. B. auch über Si-O-Si-Gruppen möglich. Dieser Vernetzungsweg lässt sich durch Copolymerisation von polymerisierbaren Silanen mit hydrolysierbaren Gruppen realisieren. Während oder nach der Copolymerisation können die einpolymerisierten Silane durch Hydrolyse in Silanole überführt werden, die unter Wasserabspaltung Si-O-Si-Segmente als Vernetzungsstellen bilden.

[0015] Im allgemeinen werden bei der Suspensionspolymerisation bzw. Perlpolymerisation Perlpolymerisate mit relativ breiter Teilchengrößenverteilung erzeugt. Zur Verengung der Teilchengrößenverteilung können übliche, physikalische Größenklassifizierungen, wie z. B. Sieben, Sedimentieren und Windsichten, angewendet werden.

[0016] Ein besonderer Vorteil der Dispersionspolymerisation besteht darin, dass die erhaltenen Perlpolymerisate auch ohne Klassierung eine enge Teilchengrößenverteilung aufweisen. Bei der Dispersionspolymerisation wird ein Lösungsmittel, in dem die verwendeten Monomere löslich sind, das gebildete Polymerisat aber unlöslich ist, eingesetzt. Ein geeignetes Verfahren wird beispielsweise in EP-A 417539, DE-A 198 48 896, EP-A 987277 und DE-A 199 11 061 beschrieben. Als Monomere eignen sich die für die Suspensionspolymerisation bzw. Perlpolymerisation genannten Monomere. Für die Vernetzung ist der oben beschriebene Vernetzungsweg mit einpolymerisierten Silanen besonders gut geeignet.

[0017] Eine weitere Methode, um die erfindungsgemäß geeigneten Perlpolymerisate herzustellen, sind z. B. verschiedene Saat-Zulauf-Verfahren, wie sie z. B. in US-A 4996265 und DE-A 198 48 897 beschrieben werden. Vorteilhaft bei Saat-Zulauf-Verfahren ist die Möglichkeit, die Monomeren mit funktionellen Gruppen 1b) als Bestandteil des Zulaufes in das Perlpolymerisat einzuführen. Als Saat sind die durch die oben beschriebene Dispersionspolymerisation hergestellten Perlpolymerisate wegen ihrer engen Teilchengrößenverteilung besonders gut geeignet. Die enge Teilchenverteilung der Saat bleibt beim Zulauf-Verfahren unverändert. Als Zulauf eignen sich neben den Monomeren 1b) die oben beschriebenen, vinyllischen Monomere und Vernetzer.

[0018] Als Lösungsmittel 3. werden nicht wässrige Lösungsmittel, insbesondere aliphatische oder cycloaliphatische Ketone oder fluorhaltige Verbindungen eingesetzt.

[0019] Als Vernetzer 4. werden Polyole, Polyepoxide, Polyamine, polyfunktionelle Schiff'sche Basen, Polysäuren, Polyanhydride, Polyisocyanate, Kieselsäureester oder Melamin- oder Harnstoffharze mit einer Funktionalität von mindestens 2 eingesetzt.

[0020] Den erfindungsgemäßen Beschichtungen können übliche Lackhilfsstoffe, wie z. B. Verlaufsmittel, Haftungsvermittler usw., hinzugefügt werden.

[0021] Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können mit bekannten Methoden auf die zu beschichtenden Oberflächen aufgebracht werden. Dazu eignet sich vorzugsweise Aufsprühen, Rakeln oder Gießen der erfindungsgemäßen Suspensionen. Mit den erfindungsgemäßen Suspensionen können Oberflächen jeder Art, insbesondere Kunststoffoberflächen, Holz-, Metall- oder mineralische Oberflächen ultraphob ausgerüstet werden. Vorzugsweise werden 10–1000 μ des erfindungsgemäßen Lacks aufgetragen und anschließend 1 h – 14 Tage bei Temperaturen von 15 – 180°C getrocknet. Die so hergestellten Überzüge zeichnen sich dadurch aus, dass sie ultraphob sind. Dies bedeutet, dass bei Berührung mit Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten diese von der Oberfläche abperlen.

[0022] Ultraphob beschichtete Oberflächen im Sinne der Erfindung zeichnen sich dadurch aus, dass der Randwinkel eines Tropfen Wassers oder einer wässrigen Flüssigkeit, der auf der Oberfläche liegt, deutlich mehr als 90°, in guten Fällen nahe 180° beträgt. Der Abrollwinkel eines Tropfens von 30 μ l soll 10° nicht überschreiten. Diese Eigenschaft besitzen auch weitere, hydrophile Substanzen, wie z. B. Ethylenglykol.

[0023] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Suspensionen zur Herstellung von ultraphoben Überzügen bzw. ultraphobe Überzüge auf Basis der erfindungsgemäßen Suspensionen.

[0024] Die erfindungsgemäßen Beschichtungs(Lack)systeme eignen sich zur Beschichtung von Substraten aus Holz, Kunststoffen, mineralischen Werkstoffen, Beton, Glas, Keramik, Metallen, insbesondere Eisen und deren Legierungen usw. Weiterhin können in entsprechender Zubereitung auch textile Werkstoffe damit beschichtet (ausgerüstet) werden, z. B. Fasern, Flächengebilde aus Wolle, Seide, Leder usw.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung des Bindemittelkonzentrats (isocyanatfunktionell)

[0025] Man mischt 100 g Methylisobutylketon, 60 g eines perfluorierten Acrylats mit der Formel I, wobei n durchschnittlich gleich 9, X gleich Wasserstoff und R1 gleich Wasserstoff ist, 20 g Styrol, 20 g 3-Isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisocyanat und 1 g Azobisisobutyronitril und erhitzt 16 h auf 65°C und 1 h auf 100°C.

Beispiel 2

Herstellung des Vernetzers (Biscyclohexylden-IPDA)

- 5 **[0026]** Man mischt 1 mol Isophorondiamin, 2 mol Cyclohexanon und 0,02 mol para-Toluolsulfonsäure mit der 5-fachen Menge Toluol. Man kreist 2 mol Wasser aecotrop aus, schüttelt mit 10%iger NaOH aus und engt ein.

Herstellung der Perlpolymerisate

10

Beispiel 3

Herstellung der Saat für Perlpolymerisat 3

- [0027]** In einem mit einem Gitterrührer ausgerüsteten 4-l-Reaktor wurden 2400 g Methanol, 180 g Polyvinylpyrrolidon (PVP) und 315 g Monomergemisch, bestehend aus 270 g Methylmethacrylat, 30 g n-Butylmethacrylat und 15 g Trimethoxysilylpropyloxymethacrylat (Si A174) zu einer homogenen Lösung gemischt. Unter Stickstoff wurde diese Lösung innerhalb 1 Stunde bei einer Rührgeschwindigkeit von 100 U/min auf 55°C aufgeheizt und mit 4,7 g 2,2'-Azobis(isobutyronitril) gelöst in 117 g Methanol versetzt. Die Polymerisationsmischung wurde weitere 20 Stunden bei 55°C und 100 U/min gerührt. Anschließend wurde die fertige Polymerdispersion auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Saat wurde durch Sedimentation isoliert. Die Saat wurde mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 50°C im Trockenschrank getrocknet.

Herstellung des Perlpolymerisats 3 durch Saat-Zulauf

- 25 **[0028]** In einem mit einem Gitterrührer ausgerüsteten 500-ml-Reaktor wurde ein Zulauf aus 13,6 g Methylmethacrylat und 3,4 g Acetessigsäure-[2-(methacryloyloxy)-ethylester] vorgelegt und mit 5,5 g Natriumdioctylsulfosuccinat (Aerosol OT), 0,42 g Azobisisobutyronitril und 340 g entionisiertem Wasser bei 400 U/min innerhalb von 30 Minuten dispergiert. Anschließend wurden weitere 5,5 g Aerosol OT dazu gegeben und bei 150 U/min 10 Minuten gerührt. 17 g Saat (wie oben beschrieben) wurden mit 68 g entionisiertem Wasser und 5,5 g Aerosol OT bei 150 U/min dispergiert. Anschließend wurde die Saat mit Zulauf bei 150 U/min 3,5 Stunden bei Raumtemperatur quellen lassen. Danach wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 Stunden auf 80°C aufgeheizt und anschließend weitere 12 Stunden bei 80°C gerührt. Die fertige Polymerdispersion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und innerhalb von 30 Minuten mit 200 g 1 n-HCl versetzt. Die saure Reaktionsmischung wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, und das Perlpolymerisat wurde durch Sedimentation isoliert. Das Perlpolymerisat wurde mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 70°C getrocknet.

35

Beispiel 4

Herstellung der Saat für Perlpolymerisat 4

- 40 **[0029]** In einem mit einem Gitterrührer ausgerüsteten 4-l-Reaktor wurden 2400 g Methanol, 180 g Polyvinylpyrrolidon (PVP) und 315 g Monomergemisch, bestehend aus 260 g Methylmethacrylat, 40 g n-Butylmethacrylat und 15 g Trimethoxysilylpropyloxymethacrylat (Si A174) zu einer homogenen Lösung gemischt. Unter Stickstoff wurde diese Lösung innerhalb 1 Stunde bei einer Rührgeschwindigkeit von 100 U/min auf 55°C aufgeheizt und mit 3 g 2,2'-Azobis(isobutyronitril) gelöst in 117 g Methanol versetzt. Die Polymerisationsmischung wurde weitere 20 Stunden bei 55°C und 100 U/min gerührt. Anschließend wurde die fertige Polymerdispersion auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Saat wurde durch Sedimentation isoliert. Die Saat wurde mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 50°C im Trockenschrank getrocknet.

Herstellung des Perlpolymerisats 4 durch Saat-Zulauf

- 50 **[0030]** In einem mit einem Gitterrührer ausgerüsteten 500-ml-Reaktor wurde ein Zulauf aus 12 g Methylmethacrylat, 3,4 g Acetessigsäure-[2-(methacryloyloxy)-ethylester] und 1,6 g Ethylenglykoldimethacrylat vorgelegt und mit 5,5 g Natriumdioctylsulfosuccinat (Aerosol OT), 0,42 g Azobisisobutyronitril und 340 g entionisiertem Wasser bei 400 U/min innerhalb von 30 Minuten dispergiert. Anschließend wurden weitere 5,5 g Aerosol OT dazu gegeben und bei 150 U/min 10 Minuten gerührt. 17 g Saat (wie oben beschrieben) wurden mit 68 g entionisiertem Wasser und 5,5 g Aerosol OT bei 150 U/min dispergiert. Anschließend wurde die Saat mit Zulauf bei 150 U/min 2 Stunden bei Raumtemperatur quellen lassen. Danach wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 2 Stunden auf 80°C aufgeheizt und anschließend weitere 12 Stunden bei 80°C gerührt. Die fertige Polymerdispersion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und innerhalb von 30 Minuten mit 200 g 1 n-HCl versetzt. Die saure Reaktionsmischung wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, und das Perlpolymerisat wurde durch Sedimentation isoliert. Das Perlpolymerisat wurde mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 70°C getrocknet.
- 60 **[0031]** Die Teilchengrößen und die Teilchengrößenverteilungen der erhaltenen Perlpolymerisate sind in der Tabelle 1 aufgeführt.
- [0032]** Um den Grad der Vernetzung zu charakterisieren, wurde der unlösliche Anteil der Perlpolymerisate folgendermaßen ermittelt:
- 65 Es wurden 2 g des jeweiligen, vernetzten Perlpolymerisats, das bereits mit Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet wurde, mit 10 mL THF versetzt und bei Raumtemperatur 10 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Polymerisat abfiltriert und zurückgewogen. Der unlösliche Anteil ergab sich aus dem Verhältnis des zurückgewogenen

zum eingesetzten Polymerisat.

Tabelle 1

Vernetzte Perlpolymerisate, hergestellt durch Saat-Zulauf nach Beispielen 3 und 4

Bei- spiel	Saat	Saat [g]	Zulauf	Zulauf [g]	Ø [µm]	Ø (90)/ Ø (10)	unlöslicher Anteil [%]
3	MMA/n-BuMA/ Si A174	270/30/15	MMA/M2	13,6/3,4	12	1,16	93,1
4	MMA/n-BuMA/ Si A174	260/40/15	MMA/M2/EG DMA	12/3,4/1,6	14	1,35	95,1

MMA = Methylmethacrylat; n-BuMA = Butylmethacrylat; Si A174 = Trimethoxy-
silylpropyloxymethacrylat

M2 = Acetessigsäure-[2-(methacryloyloxy)-ethylester]

EGDMA = Ethylenglykoldimethacrylat

Beispiel 5

Herstellung einer Beschichtung

[0033] Man mischt 2 g MIBK, 0,5 g Perlpolymerisat aus Beispiel 3, 0,3 g Bindemittelkonzentrat nach Beispiel 1 und 0,03 g Vernetzer nach Beispiel 2, zieht einen 180-µm-Nassfilm auf eine Glasplatte auf und trocknet 16 h bei 80°C. Der Randwinkel gegenüber Wasser beträgt 152°.

Beispiel 6

Herstellung einer Beschichtung

[0034] Man verfährt wie in Beispiel 5 beschrieben, wobei 0,5 g Perlpolymerisat aus Beispiel 4 eingesetzt werden. Der Randwinkel gegenüber Wasser beträgt 150°.

Patentansprüche

1. Suspensionen von Perlpolymerisaten in organisch gelösten, perfluoralkylgruppenhaltigen Copolymerisaten, enthaltend:

1. 2 bis 50 Gew.-% eines Copolymerisats aus:

a) 10 bis 90 Gew.-% perfluoralkylgruppenhaltigen (Meth)acrylaten,

b) 5 bis 90 Gew.-% eines olefinischen Comonomeren, das eine weitere vernetzbare, reaktive Gruppe aufweist, und

c) 0 bis 85 Gew.-% eines weiteren, olefinischen Comonomeren ohne weitere vernetzbare, reaktive Gruppen,

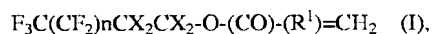
2. 2 bis 30 Gew.-% vernetztes Perlpolymerisat mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 5 bis 30 µm und mit Gruppen, die mit dem Copolymeren reagieren können, und

3. 20 bis 96 Gew.-% Lösungsmittel und

4. 0 bis 30 Gew.-% von mit den Comonomeren b) reaktiven Vernetzern,

wobei sich die Mengen auf 100 Gew.-% ergänzen, sowie gegebenenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

2. Suspensionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die perfluoralkylgruppenhaltigen (Meth)acrylate 1a) Verbindungen der Formel (I) sind:



wobei

n einer natürlichen Zahl von 2 bis 18,

X Wasserstoff oder Fluor, vorzugsweise Wasserstoff, und

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Fluor
entspricht.

3. Verwendung der Suspensionen nach Anspruch 1 zur Herstellung von ultraphoben Beschichtungen auf Substraten.

5 4. Substrate, beschichtet mit Suspensionen gemäß Anspruch 1.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65